

3. Boltzmann-Transporttheorie

3.1 Die BBGKY-Hierarchie und die Boltzmann-Gleichung

Die hier beschriebene Hierarchie ist benannt nach Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood und Yvon. Ein **klassisches** statistisches Ensemble mit N Teilchen und Zuständen, die als Punkte im $6N$ -dimensionalen Phasenraum (x_1, x_2, \dots, x_N) mit $x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ dargestellt werden, kann durch die Gibbs'sche Verteilungsfunktion $\rho(x_1, \dots, x_N, t)$ beschrieben werden. Dies ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, Teilchen 1 beim Ort \mathbf{r}_1 mit Impuls \mathbf{p}_1 , Teilchen 2 beim Ort \mathbf{r}_2 mit Impuls \mathbf{p}_2 , ... zu finden. Mittelwerte beliebiger physikalischer Größe können damit berechnet werden,

$$\langle O(t) \rangle = \int dx_1 dx_2 \dots dx_N O(x_1, \dots, x_N) \rho(x_1, \dots, x_N, t).$$

$\rho(x, t)$ erfüllt die Liouville-Gleichung

$$0 = \frac{d}{dt} \rho(x, t) = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}) \right] \rho(x, t).$$

Das System sei beschrieben durch die Hamilton-Funktion

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

$$\Rightarrow \quad \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} H ; \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} H = \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j \neq i} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Für das hier betrachtete Gas gilt $\mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i / m$, aber wir werden sehen, dass dies nicht immer gelten muss. Die Ableitung des Wechselwirkungspotentials definiert \mathbf{K}_{ij} . Damit gilt

$$\Rightarrow \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}) \right] \rho(x_1, \dots, x_N, t) = - \sum_{j \neq i} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \rho(x_1, \dots, x_N, t).$$

Für viele Zwecke genügt es, reduzierte Verteilungsfunktionen zu betrachten. Beispiele sind die Einteilchen-Verteilungsfunktion, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendeines der Teilchen bei $\mathbf{x} = \mathbf{r}, \mathbf{p}$ zu finden

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv f_1(\mathbf{x}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^6(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\rangle = N \int dx_2 \dots dx_N \rho(\mathbf{x}, x_2, \dots, x_N, t)$$

oder die Korrelationsfunktion (n-Teilchen-Verteilungsfunktion), d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte gleichzeitig Teilchen bei $x_1 \dots x_n$ zu finden

III- 2

$$f_n(x_1, \dots, x_n, t) = \frac{N!}{(N-n)!} \int dx_{n+1} \dots dx_N \rho(x_1, \dots, x_n, x_{n+1}, \dots, x_N, t).$$

Damit können wir einfache physikalische Größen, z.B. 1-Teilchen-Größen wie

$$\text{Teilchendichte} \quad n(\mathbf{r}, t) = \int d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

$$\text{(Teilchen)Stromdichte} \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d^3p \frac{\mathbf{p}}{m} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

oder 2-Teilchen-Größen wie die mittlere Wechselwirkungsenergie bestimmen.

Entsprechend können wir die Liouville-Gleichung integrieren. Formales Integrieren liefert

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \right) f_1(x_1, t) = - \int dx_2 \mathbf{K}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(x_1, x_2, t)$$

...

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}) \right) f_n(x_1, \dots, x_n, t)$$

$$= - \sum_{i=1}^n \int dx_{n+1} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{n+1}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_{n+1}(x_1, \dots, x_{n+1}, t).$$

Auf der linken Seite berücksichtigen wir durch \mathbf{F} ein Potenzial sowie äußere Kräfte (s.u.). Ein Problem macht die Wechselwirkung, die mehrere Teilchen koppelt und verantwortlich ist für die Kerne $\mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, aufgrund derer die Gleichung für f_n auch an das jeweils höhere f_{n+1} koppelt. Dies ist die BBGKY-Hierarchie. Um ein geschlossenes System zu erhalten, müssen wir diese approximativ abbrechen. Eine solche Approximation stellt die **Boltzmann-Gleichung** dar

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right)_{\text{coll}}}$$

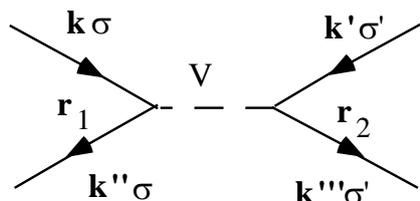
Das Problem ist nun, das „Stoßintegral“ auf der rechten Seite, das von den Wechselwirkungen herrührt, zu bestimmen.

Die Boltzmann-Gleichung war für verdünnte Gase entwickelt worden. Sie ist aber auch geeignet zur Beschreibung von Elektronen (Quasiteilchen) in Festkörpern. Das periodische Potenzial führt auf Blochzustände mit Gitterimpulsen $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ und Spin σ sowie die Bandstruktur mit Einteilchenenergien $\epsilon_{n\mathbf{p}\sigma}$. Die Geschwindigkeit $\mathbf{v}_{n\mathbf{p}\sigma} = \nabla_{\mathbf{p}} \epsilon_{n\mathbf{p}\sigma}$ weicht i.A. von \mathbf{p}/m ab. Durch \mathbf{F} werden dann nur noch äußere Kräfte, z.B. angelegte elektromagnetische Felder für Teilchen mit Ladung e , $\mathbf{F} = e\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{e}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ berücksichtigt. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf ein entartetes Elektronengas, d.h. $\epsilon_F \gg k_B T$, mit den damit verbundenen möglichen Näherungen.

3.2 Elektron-Elektron Stöße

Wir betrachten nahezu freie Elektronen mit Gitterimpulsen $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ und Spins σ und abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung,

$$V(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi e^2}{k^2 + \lambda_{TF}^{-2}}$$



Die Übergangsrates von den Zuständen $\mathbf{k} \sigma$ und $\mathbf{k}' \sigma'$ nach $\mathbf{k}'' \sigma''$ und $\mathbf{k}''' \sigma'''$ ist gemäß der Goldenen Regel (Born'sche Näherung)

$$W_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma' \rightarrow \mathbf{k}''\sigma'', \mathbf{k}'''\sigma'''} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k}'' \sigma'', \mathbf{k}''' \sigma''' | V | \mathbf{k} \sigma, \mathbf{k}' \sigma' \rangle \right|^2 \times \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}'''})$$

Bei der Berechnung des Matrixelementes müssen wir die Ununterscheidbarkeit der Elektronen bei gleichem Spin berücksichtigen. Damit wird es (siehe TKM I Kap. 2)

$$\langle \mathbf{k}'' \sigma'', \mathbf{k}''' \sigma''' | V | \mathbf{k} \sigma, \mathbf{k}' \sigma' \rangle = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mathbf{k}''+\mathbf{k}'''} [V(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') - \delta_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k}-\mathbf{k}''')].$$

Im Jellium-Modell bleibt der Impuls bei dem Übergang erhalten. Eigentlich gilt dies in einem Festkörper nicht, da \mathbf{k} nur modulo reziproker Gittervektoren (Umklapp Prozesse) erhalten bleibt. Hier wollen wir diese Komplikation ignorieren. Zur Vereinfachung werden wir im Folgenden die Spin-Quantenzahl und die entsprechende Summation nicht anschreiben.

Im Stoßintegral berücksichtigen wir die möglichen Übergänge. Analog zu dem, was wir von der master-Gleichung her kennen, gibt es Übergänge weg vom betrachteten Ausgangszustand (,Rausstreuung') oder in diesen hinein (,Reinstreuung'). Zusätzlich zu der oben angegebenen Rate W müssen wir aber noch durch Verteilungsfunktionen berücksichtigen, ob \mathbf{k} und \mathbf{k}' am Anfang wirklich besetzt waren [$\rightarrow f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}$], und wegen des Pauli Prinzips, ob die Endzustände \mathbf{k}'' und \mathbf{k}''' frei sind [$\rightarrow (1-f_{\mathbf{k}''}) (1-f_{\mathbf{k}'''})$]. Wir nehmen weiter an, dass sich $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ im Ort über die Reichweite der Wechselwirkung und auch in der Zeit nur langsam ändert. Dann ist für alle Verteilungsfunktionen in den Stoßintegralen \mathbf{r} und t dasselbe und wir schreiben zur Vereinfachung nur $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \rightarrow f_{\mathbf{k}}$. D.h.

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = - \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''} [W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1-f_{\mathbf{k}''}) (1-f_{\mathbf{k}'''}) - W_{\mathbf{k}''\mathbf{k}''' \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}''} f_{\mathbf{k}'''} (1-f_{\mathbf{k}}) (1-f_{\mathbf{k}'})].$$

Hierbei beschreibt der erste Term ‚Rausstreuprozesse‘ aus dem betrachteten Zustand \mathbf{k} , der zweite Prozesse, die in das betrachtete Niveau \mathbf{k} ‚reinstreuen‘. Es gilt die ‚**Mikroreversibilität**‘, d.h. die Übergangsmatrixelemente für die Raus- und Reinstreuprozesse sind gleich, $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} = W_{\mathbf{k}''\mathbf{k}''' \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Verwenden wir noch die Impulserhaltung, so können wir schreiben

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \left| V(\mathbf{q}) - \delta_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) \times \left[f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (1 - f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} (1 - f_{\mathbf{k}}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right]$$

Die Elektron-Elektron-Stöße erfüllen die folgenden **Erhaltungssätze**:

- Teilchenzahl $\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = 0$
- Impuls $\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = 0$ (Gilt nur solange Umklapp-Prozesse ignoriert werden.)
- Energie $\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = 0$.

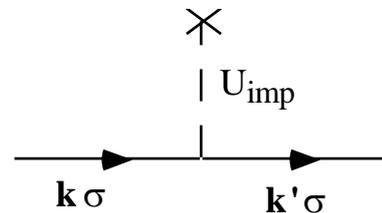
Außerdem ist bei Spin-unabhängigen Wechselwirkungen der Spin erhalten.

3.3 Störstellenstreuung und Elektron-Phonon-Streuung

Störstellen werden durch ein Potenzial $\sum_{\mathbf{J}} U_{\text{imp}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{J}})$ berücksichtigt und führen in Störungstheorie auf ein weiteres Stoßintegral. Die goldene Regel liefert die Rate für die Streuung eines Elektrons an einer Störstelle von \mathbf{k} nach \mathbf{k}'

$$W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{imp}} = \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} \left| \langle \mathbf{k}' | U_{\text{imp}} | \mathbf{k} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) .$$

Damit wird das Stoßintegral



$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = - \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{imp}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) - W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{imp}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}})]$$

Wegen der Mikroreversibilität heben sich die Terme $\propto f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}$ gegenseitig weg. Dann gilt

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} = -\frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} \sum_{\mathbf{k}'} |U_{\text{imp}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) [f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}].$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} = -n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}] \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}}}$$

Hier haben wir die Dichte der Störstellen n_{imp} , den Streuwinkel $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ und den Wirkungsquerschnitt für Streuung an einer einzelnen Störstelle $\sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'})$ multipliziert mit der Geschwindigkeit der Elektronen eingeführt. In Born'scher Näherung ist der Wirkungsquerschnitt gerade proportional zu $|U_{\text{imp}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2$. Die Integration erfolgt über alle Richtungen des Impulses $d\Omega_{\mathbf{k}'} = \sin\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} d\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} d\varphi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Der erste Beitrag des Integrals definiert eine Stoßrate (inverse Lebensdauer)

$$1/\tau_{\text{imp}} = n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}).$$

Damit gilt

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} = -\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} f_{\mathbf{k}} + n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}}.$$

Oft verwenden wir eine Approximation: Bei s-Wellen Streuung ist $\sigma(\theta) = \text{const}$. Dann gilt

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} = -\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} [f_{\mathbf{k}} - \langle f_{\mathbf{k}} \rangle],$$

wobei $\langle f_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}}$ den Mittelwert von $f_{\mathbf{k}}$ über die Richtung des Impulses bei fester Energie bezeichnet.

Die Störstellenstreuung erfüllt die folgenden **Erhaltungssätze**:

- Teilchenzahl $\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} = 0$

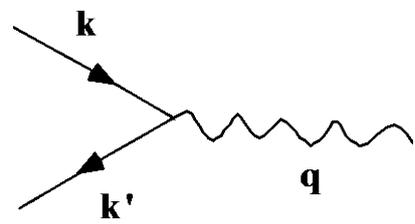
- Energie $\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} = 0.$

Der Impuls der Elektronen ist aber nicht erhalten, sondern kann an das Gitter abgegeben werden.

Elektron-Phonon Stöße

Bei Stößen mit den Phononen wird Energie und Impuls ausgetauscht. Beim Stoßprozess eines Elektrons von \mathbf{k} nach \mathbf{k}' wird entweder ein Phonon mit Impuls $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ absorbiert oder mit $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ emittiert. Überlegungen analog zu den oben geschilderten führen zu den Stoßintegralen

$$\left(\frac{df_{\mathbf{k}}}{dt} \right)_{\text{el-ph}} = - \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{el-ph}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) - W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{el-ph}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}})].$$

$$\left(\frac{df_{\mathbf{k}}}{dt} \right)_{\text{el-ph}} = - \int_0^{\infty} d\omega K_{\text{el-ph}}(\varepsilon, \omega) \left\{ [f_{\varepsilon} (1 - f_{\varepsilon - \hbar\omega}) - f_{\varepsilon + \hbar\omega} (1 - f_{\varepsilon})] (n_{\omega} + 1) + [f_{\varepsilon} (1 - f_{\varepsilon + \hbar\omega}) - f_{\varepsilon - \hbar\omega} (1 - f_{\varepsilon})] n_{\omega} \right\}$$


In der zweite Form haben wir explizit die Prozesse mit stimulierter und spontaner Emission eines Phonons mit Frequenz ω , die proportional zur Dichte bzw. davon unabhängig sind, $\propto (n_{\omega} + 1)$, und die Absorptionsprozesse, $\propto n_{\omega}$ getrennt geschrieben. Außerdem haben wir uns auf die Energieargumente beschränkt. Die Winkelmittelwerte sind im Kern $K_{\text{el-ph}}(\varepsilon, \omega)$ absorbiert. Wenn die Phononen thermisch verteilt sind und $n_{\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ eine Bose-Funktion, gilt das detaillierte Gleichgewicht (siehe Statistische Physik) und

$$\frac{n_{\omega}}{n_{\omega} + 1} = e^{-\hbar\omega/k_B T} \quad \text{bzw.} \quad \frac{W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{el-ph}}}{W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{el-ph}}} = \exp [(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})/k_B T].$$

Bei den Elektron-Phonon Stößen bleibt – wenn wir nur die Elektronen betrachten – nur deren Teilchenzahl erhalten.

Im Allgemeinen brauchen die Phononen nicht im Gleichgewicht sein. In diesem Fall betrachten wir ein gekoppeltes System von Boltzmann-Gleichungen für die Elektronen- und die Phononen-Verteilungsfunktionen.

Relaxationsraten und Relaxationszeitapproximation

Wenn das System im thermischen Gleichgewicht ist, also die Verteilungsfunktion eine Fermi-Verteilung $f_{\mathbf{k}}^0$ ist, verschwinden alle Stoßintegrale. Dies gilt auch, wenn die Verteilungsfunktion ein **lokales** Gleichgewicht beschreibt, z.B.

$$f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}} = \left[\exp \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r})}{k_B T(\mathbf{r})} + 1 \right]^{-1} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0.$$

mit ortsabhängiger (und u.U. auch zeitabhängiger) Verschiebung im Impulsraum um $m\mathbf{v}(\mathbf{r})$, sowie chemischem Potential $\mu(\mathbf{r})$, und lokaler Temperatur $T(\mathbf{r})$.

Wenn die Abweichungen vom lokalen Gleichgewicht klein sind, können wir die Stoßintegrale in

$$\delta f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}}$$

linearisieren und erhalten

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau_{\text{col}}} \delta f_{\mathbf{k}} + \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta f_{\mathbf{k}'}.$$

Hierbei beschreibt der erste Term 'Rausstreuprozesse' aus dem betrachteten Zustand \mathbf{k} , der zweite die Prozesse, die in das betrachtete Niveau \mathbf{k} 'reinstreuen'. Diese sind i. A. ein Integral über die Verteilungsfunktion mit geeigneten Kernen $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und entsprechend schwer exakt auszuwerten.

Die Stoßrate $1/\tau_{\text{col}}$, definiert durch den ersten Term, ist ein Integral der Stoßkerne. Bei der Störstellen-Streuung ist $1/\tau_{\text{imp}}$ eine Konstante. I.A. ist die Rate jedoch temperatur- und energieabhängig. Z.B. gilt wie im vorigen Kapitel gezeigt, für die Elektron-Elektron-Stoßrate $\frac{1}{\tau_{\text{el-el}}(\epsilon_{\mathbf{k}}, T)} \propto (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\text{F}})^2 + (k_{\text{B}}T)^2$ und für die Elektron-Phonon-Stoßrate $\frac{1}{\tau_{\text{el-ph}}(\epsilon_{\mathbf{k}}, T)} \propto (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\text{F}})^3 + (k_{\text{B}}T)^3$. Diese Abhängigkeiten sind im Wesentlichen durch den Phasenraum für die Streuprozesse bestimmt.

Eine weitere Auswertung der Boltzmann-Gleichung erfordert Approximationen. Häufig verwendet man die sogenannte **Relaxationszeitapproximation**

$$\boxed{\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau_{\text{coll}}} \delta f_{\mathbf{k}}.}$$

Die Relaxation erfolgt zum lokalen Gleichgewicht. Diese Approximation ist oft qualitativ ausreichend, solange keine Erhaltungssätze verletzt werden. Sie beschreibt aber, wie das folgende Beispiel zeigt, die Streuprozesse zu pauschal.

3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung können wir die verschiedenen Transportprobleme diskutieren. Wir berechnen zunächst den elektrischen Strom $\mathbf{j}_{\text{e}} = e \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}$ für Teilchen mit Ladung e

(d.h. für Elektronen ist $e = -|e|$) als lineare Antwort auf ein angelegtes elektrisches Feld \mathbf{E} . Als

konkretes Beispiel berücksichtigen wir hier nur die Störstellenstreuung im stationären Fall eines räumlich homogenen Problems. Dann reduziert sich die Boltzmann-Gleichung auf

$$\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}}$$

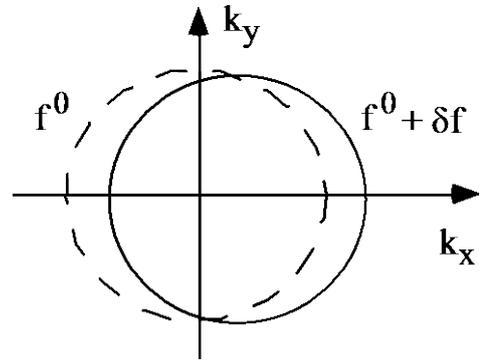
In linearer Ordnung spalten wir $f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 + \delta f_{\mathbf{k}}$. Dann gilt

$$e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = -v_F n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) [\delta f_{\mathbf{k}} - \delta f_{\mathbf{k}'}] .$$

In der Relaxationszeitapproximation reduziert sich die rechte Seite der Boltzmann Gleichung auf $-\delta f_{\mathbf{k}} / \tau_{\text{imp}}$

mit $1/\tau_{\text{imp}} = v_F n_{\text{imp}} 2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sigma(\theta)$, und wir finden

$$\delta f_{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\text{imp}} \left(-\partial f_{\mathbf{k}}^0 / \partial \varepsilon_{\mathbf{k}} \right).$$



Wir könnten nun leicht den Strom und die Leitfähigkeit $\mathbf{j}_e = \hat{\sigma} \mathbf{E}$ berechnen. Dies diskutieren wir aber anhand einer besseren Näherung für die Verteilungsfunktion.

Für eine sorgfältigere Analyse der Boltzmann-Gleichung machen wir den Ansatz (der sich, wie im Folgenden zu sehen ist, als richtig herausstellt),

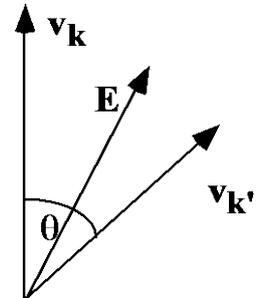
$$\delta f_{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \left(-\partial f_{\mathbf{k}}^0 / \partial \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) ,$$

wobei die „Transportstoßzeit“ $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}$ eine noch zu bestimmende Konstante ist. Einsetzen liefert

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} = v_F n_{\text{imp}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) \mathbf{E} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}'}) .$$

Mit $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ in z-Richtung und \mathbf{E} in der x-z-Ebene lautet dies

$$v_F E_z = v_F n_{\text{imp}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sigma(\theta) (v_F E_z - v_F E_z \cos\theta - v_F E_x \sin\theta \cos\varphi) .$$



Der letzte Beitrag im Integral verschwindet. Also gilt für die Transportstoßzeit

$$1/\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} = v_F n_{\text{imp}} 2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sigma(\theta) (1 - \cos\theta) .$$

Die Transportrate unterscheidet sich von der 'Rausstreureate' $1/\tau_{\text{imp}}$ im Stoßintegral (inverse Lebensdauer des Zustands) um den Faktor $(1 - \cos\theta)$ im Integral. Dieser berücksichtigt, dass Streuprozesse mit $\theta \approx \pi$ den Transport und Widerstand stärker beeinflussen als solche mit $\theta \approx 0$. Nur für s-Wellen-Streuung mit $\sigma(\theta) = \text{const}$ gilt $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} = \tau_{\text{imp}}$.

Aus der Verteilungsfunktion folgt dann der elektrische Strom

$$\mathbf{j}_e = e^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \hat{\sigma} \mathbf{E} .$$

Hier haben wir den Leitfähigkeitstensor $\hat{\sigma}_{\alpha\beta}$ definiert. Für isotrope Systeme gilt $\hat{\sigma}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sigma$ und $\sigma = \frac{2e^2}{3} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon D(\varepsilon) v^2 \left(-\partial f^0(\varepsilon) / \partial \varepsilon \right)$. Im Rahmen der Sommerfeld-Entwicklung (d.h. für $k_B T \ll \varepsilon_F$) finden wir

$$\sigma(\varepsilon_F) = \frac{2e^2 D(\varepsilon_F) v_F^2}{3} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} = 2e^2 D(\varepsilon_F) D = \frac{n e^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{m^*}$$

Wir bemerken, und das werden wir im Folgenden nutzen, dass die Leitfähigkeit $\sigma(\varepsilon_F)$ von der Fermienergie abhängt. Im zweiten Ausdruck haben wir die Diffusionskonstante $D = v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} / 3$ eingesetzt. Die dritte Form ist die Drude-Formel, wie sie für nahezu freie Elektronen mit Dichte n und effektiver Masse ($m^* \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k}$) gilt.

In der oben andiskutierten Relaxationszeitnäherung hätten wir für die Leitfähigkeit denselben Ausdruck erhalten, außer dass anstelle von $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}$ die Stoßzeit des Rausstreutermes τ_{imp} stände. Da für Störstellenstreuung die Rate meist nur ein Fitparameter ist, spielt der Unterschied zwischen den beiden Raten meist keine Rolle. Eine ähnliche Analyse für Elektron-Phonon-Streuung führt aber zu Raten mit verschiedener Temperaturabhängigkeit, d.h. zu einem messbaren Effekt.

Wir können die Herleitung auf 'zeitabhängig elektrische Felder' erweitern. Dann erhalten wir nach Fourier-Transformation, $\mathbf{j}_e(\omega) = \hat{\sigma}(\omega) \mathbf{E}(\omega)$, eine frequenzabhängige Leitfähigkeit. Für isotrope Systeme erhalten wir

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{-i\omega + 1/\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}} .$$

3.5 Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Effekte

Wir betrachten nun Situationen, wo es neben dem elektrischen Feld $e\mathbf{E}$ auch ein räumlich variierendes chemisches Potential und Temperatur, $\nabla\mu$ und ∇T , gibt. Wir betrachten wieder nur kleine Abweichungen von einem lokalen Gleichgewicht charakterisiert durch lokale Parameter $\mu(\mathbf{r})$ und $T(\mathbf{r})$

$$f^{\text{l.e.}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r}))/k_B T(\mathbf{r})} + 1]^{-1} .$$

$f^{\text{l.e.}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ geht in die linke Seite der linearisierten Boltzmann-Gleichung $(\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) f^{\text{l.e.}}$ ein. Daraus folgt

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T \right] = -v_F n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) [\delta f_{\mathbf{k}} - \delta f_{\mathbf{k}'}] .$$

Das elektrische Feld tritt in Kombination mit dem Gradienten des chemischen Potentials auf. Die Summe ist der Gradient des eichinvarianten elektrochemischen Potentials. In Analogie zum oben verwendeten Verfahren finden wir sofort die Lösung

$$\delta f_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right]$$

mit dem oben bestimmten $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}$. Damit wird der elektrische Strom und Wärmestrom

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= 2e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}} \\ &= 2e \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \\ \mathbf{j}_q &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \delta f_{\mathbf{k}} \\ &= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right] (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) . \end{aligned}$$

Wir führen die Tensoren \hat{K}_n ein mit den Komponenten

$$\left(\hat{K}_n \right)_{\alpha\beta} = 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{v}_{\mathbf{k}\beta} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^n .$$

Dann gilt das folgende wichtige Schema

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= e^2 \hat{K}_0 \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) + \frac{e}{T} \hat{K}_1 (-\nabla T) \\ \mathbf{j}_q &= e \hat{K}_1 \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) + \frac{1}{T} \hat{K}_2 (-\nabla T) \end{aligned}}.$$

Wir werten die Integrale aus für eine isotrope Fermi-Oberfläche. Dann gilt $(\hat{K}_n)_{\alpha\beta} = K_n \delta_{\alpha\beta}$. Im Rahmen der Sommerfeld-Entwicklung ersetzen wir die Zustandsdichte durch ihren Wert an der Fermi-Oberfläche und die Geschwindigkeit durch v_F . Dann brauchen wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = 1 ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) = 0 ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2.$$

Somit gilt

$$K_0 = 2D(\varepsilon_F) \frac{v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{3} = \frac{1}{e^2} \sigma(\varepsilon_F),$$

$$K_2 = 2D(\varepsilon_F) \frac{v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{3} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{1}{e^2} \sigma(\varepsilon_F),$$

während das Integral $K_1 = 0$ verschwindet. Dies gilt solange wir nahe der Fermi-Kante $D(\varepsilon)v^2 = \text{const}$ setzen. In dieser Näherung gibt es keine thermoelektrischen Effekte. Wir finden sie erst, wenn wir K_1 sorgfältiger auswerten, indem wir die Zustandsdichte $D(\varepsilon)v^2$ um die Fermi-Kante entwickeln, $D(\varepsilon)v^2 = D(\varepsilon_F) v_F^2 + (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$. Dann gilt

$$\begin{aligned} K_1 &= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \\ &= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \frac{\pi^2}{9} (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \sigma(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck für K_1 ist nun von Null verschieden aber klein, solange $k_B T / \varepsilon_F \ll 1$.

K_1 und damit thermoelektrische Effekte verschwinden auch, wenn "Teilchen-Loch Symmetrie" vorliegt, d.h. wenn Elektronen oberhalb der Fermi-Kante dieselben Eigenschaften (Zustandsdichte und Geschwindigkeit) wie Löcher unterhalb haben und $D(\varepsilon)v^2$ symmetrisch in ε ist. In anderen Worten, thermoelektrische Effekte beruhen auf der Asymmetrie zwischen Teilchen und Löchern.

Wir erhalten also die folgenden **Transportkoeffizienten**:

1) Elektrische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$

Wenn nur ein elektrisches Feld \mathbf{E} angelegt ist, gilt $\mathbf{j}_e = \hat{\sigma} \mathbf{E}$ mit $\hat{\sigma} = e^2 \hat{K}_0$.

2) Thermische Leitfähigkeit $\hat{\kappa}$ (der Elektronen)

Nun sei ein Temperaturgradient ∇T aufgeprägt. Dies bewirkt einen Wärmestrom $\mathbf{j}_q \equiv -\hat{\kappa}(\nabla T)$, wobei $\hat{\kappa}$ die thermische Leitfähigkeit ist. Aus den oben gegebenen Relationen schließen wir, dass $\hat{\kappa}(\mathbf{E} = 0) = \hat{K}_2/T$ ist. Das Verhältnis zwischen Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit ist

$$\hat{\kappa} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T \hat{\sigma}.$$

Dies ist die Aussage des Wiedemann-Franz-Gesetzes.

Ein typisches Experiment wird allerdings bei $\mathbf{j}_e = 0$ durchgeführt, d.h. ein elektrisches Feld stellt sich so ein, dass $e \hat{K}_0 \mathbf{E} = \frac{1}{T} \hat{K}_1 \nabla T$. Dann ist der Wärmestrom

$$\mathbf{j}_q = \frac{\hat{K}_1 \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1}{T} \nabla T - \frac{1}{T} \hat{K}_2 \nabla T = -\hat{\kappa} \nabla T,$$

und der so erhaltene Wert von $\hat{\kappa}$

$$\hat{\kappa} = \frac{\hat{K}_2 - \hat{K}_1 \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1}{T} \approx \frac{\hat{K}_2}{T}$$

Weicht, wenn auch nur geringfügig von \hat{K}_2/T ab.

3) Thermoelektrische Koeffizienten

Es gibt eine ganze Reihe von thermoelektrischen Effekten. Sie sind alle schwache Effekte (kleine Spannungen, ...), da \hat{K}_1 klein ist. Beispiele sind

a) Seebeck Effekt

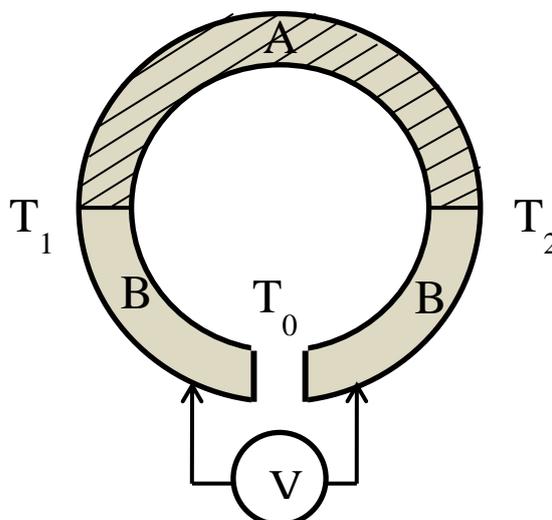
Hier untersucht man einen offenen Stromkreis bestehend aus zwei verschiedenen Materialien A und B, an die ein Temperaturgradient angelegt ist. Da $\mathbf{J}_e = 0$ ist, stellt sich wieder ein Feld so ein, dass $e \hat{K}_0 \mathbf{E} = \frac{1}{T} \hat{K}_1 \nabla T$. Dann gilt für die Thermokraft \hat{Q} , definiert durch

$$\mathbf{E} = \hat{Q} \nabla T, \quad \hat{Q} = \frac{1}{eT} \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1 .$$

Aufgrund der Thermokraft misst man eine Spannung (für isotrope Materialien)

$$V = \int \mathbf{ds} \cdot \mathbf{E} = \int_{s_0}^{s_1} ds E_B + \int_{s_1}^{s_2} ds E_A + \int_{s_2}^{s_0} ds E_B = (Q_A - Q_B) (T_2 - T_1),$$

die proportional zur Temperaturdifferenz und der Differenz der Thermokräfte ist. (Hier ist $T(x_i) = T_i$, $i=0,1,2$, siehe Skizze.)



b) Peltier Effekt

Ein elektrischer Strom ist i.a. verbunden mit einem Wärmefluss. Wir betrachten eine Situation ohne Temperaturgradient, $\nabla T = 0$, aber $\mathbf{E} \neq 0$. Dann gilt $\mathbf{j}_q = e \hat{K}_1 \mathbf{E}$, und $\mathbf{j}_e = e \hat{K}_0 \mathbf{E}$, also

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{e} \hat{K}_1 \hat{K}_0^{-1} \mathbf{j}_e = \hat{\Pi} \mathbf{j}_e .$$

Der so definierte Koeffizient $\hat{\Pi}$ wird als Peltier Koeffizient bezeichnet.

c) Thomson Effekt

Die Energiedichte $q = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) f_{\mathbf{k}}$ ändert sich durch Wärmeströme und Joule'sche Wärmeproduktion

$$\frac{dq}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q + \left(\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu \right) \cdot \mathbf{j}_e .$$

Eine etwas mühsame Rechnung liefert dafür

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\mathbf{j}_e^2}{\sigma} + \frac{d\kappa}{dT}(\nabla T)^2 - T \frac{dQ}{dT}(\nabla T \cdot \mathbf{j}_e).$$

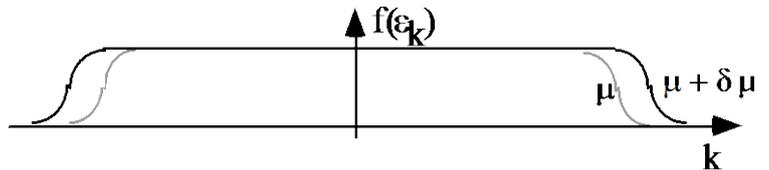
Wechseln wir die Richtung von \mathbf{j}_e , dann ändert auch $\nabla T \cdot \mathbf{j}_e$ das Vorzeichen. Dies bedeutet, dass $\frac{dq}{dt}$ nicht symmetrisch ist.

Im magnetischem Feld gibt es eine ganze Reihe weiterer Effekte: Nernst, Ettinghausen, Righi-Leduc Effekt, die hier nicht weiter diskutiert werden.

Symmetrien der Verteilungsfunktionen

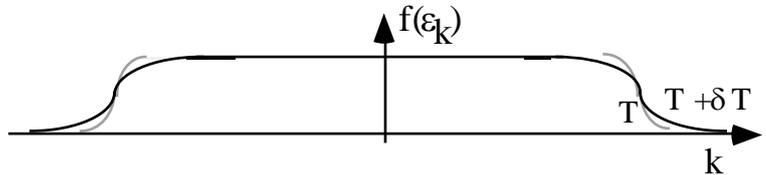
Wir können verschiedene Nichtgleichgewichtssituationen erzeugen, die sich in der Symmetrie der Verteilungsfunktion unterscheiden.

Zugefügte Teilchen ergeben eine Verschiebung des chemischen Potentials $\delta\mu$



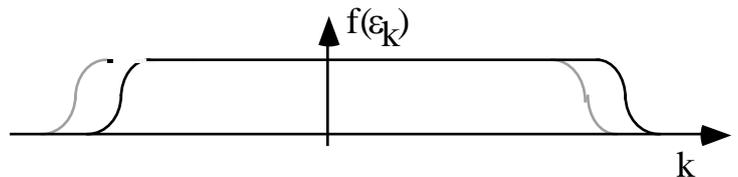
$$\delta f = \delta\mu \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$

'Heiße' Elektronen sind beschrieben durch $\delta T (>0)$



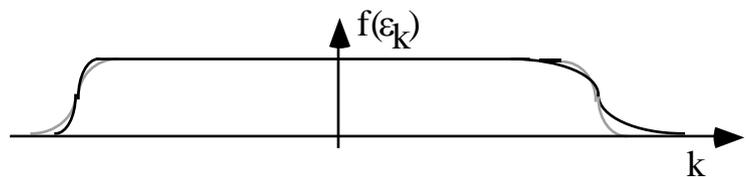
$$\delta f = \delta T \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$

Ein elektrischer Strom verschiebt die Verteilung



$$\delta f \propto \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$

Ein Wärmestrom, z.B. bedingt durch einen Temperaturgradienten, ist beschrieben durch



$$\delta f \propto \nabla T \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$

3.6 Onsager-Relationen

Bei der Thermodynamik irreversibler Prozesse spielt die Entropieproduktion eine wichtige Rolle. Sie kann als bilineare Form in verallgemeinerten Strömen und verallgemeinerten Kräften entwickelt werden, $\frac{d}{dt} S = \sum_n \mathbf{j}_n \cdot \mathbf{F}_n$. Weiterhin gilt zwischen Strömen und Kräften die lineare Relation $\mathbf{j}_n = \sum_m L_{nm} \mathbf{F}_m$. Für ein solches Schema fand Onsager, dass die Matrix der L_{nm} symmetrisch ist, $L_{nm} = L_{mn}$.

Beispiel: thermoelektrische Koeffizienten

$$\dot{S} = \mathbf{j}_e \cdot \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{j}_q}{T} \right) = \mathbf{j}_e \cdot \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{j}_e = \hat{L}_{ee} \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \hat{L}_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\mathbf{j}_q = \hat{L}_{qe} \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \hat{L}_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right).$$

Die oben beschriebene Lösung der Boltzmann-Gleichung lieferte in der Tat, konsistent mit den Onsager-Relationen, dass die nebendiagonalen Koeffizienten gleich sind, $\hat{L}_{eq} = \hat{L}_{qe} = T e \hat{K}_1$. Die anderen Koeffizienten sind $\hat{L}_{ee} = T e^2 \hat{K}_0$, $\hat{L}_{qq} = T \hat{K}_2$.

3.7 Boltzmann-Gleichung im Magnetfeld

Im elektrischen plus magnetischen Feld lautet die Boltzmann-Gleichung

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \right] f_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}}.$$

Wir linearisieren und suchen eine stationäre, homogene Lösung unter Verwendung der Relaxationszeitnäherung für das Stoßintegral

$$\Rightarrow \quad e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\tau} \delta f_{\mathbf{k}}.$$

Hierbei haben wir verwendet, dass $(\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^0 = (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = 0$. Mit dem Ansatz:

$\delta f_{\mathbf{k}} = e\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} \left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right)$ und $\hbar \mathbf{k} = m^* \mathbf{v}$, sowie $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) \cdot \mathbf{A} = \dots$ erhalten wir

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{v} \cdot \left(\mathbf{F} + \frac{e\tau}{m^*c} \mathbf{B} \times \mathbf{F} \right) \quad (*).$$

Der Ansatz liefert die Stromdichte (für isotrope Materialien) $\mathbf{j} = e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}} = \sigma_0 \mathbf{F}$ mit $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}$. Durch entsprechendes Summieren der Gleichung (*) (ohne vorherige Auflösung nach \mathbf{F}) erhalten wir

$$\boxed{\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_0} \mathbf{j} + \frac{e\tau}{m^*c} \frac{1}{\sigma_0} \mathbf{B} \times \mathbf{j} = \hat{\rho} \mathbf{j}}.$$

Diese Relation definiert einen spezifischen-Widerstandstensor $\hat{\rho}$. Mit \mathbf{B} in z-Richtung und $\gamma = \frac{e\tau}{m^*c} B$ finden wir

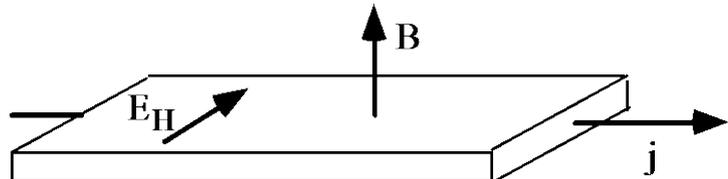
$$\hat{\rho} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Wir können die Relation (*) auch invertieren, mit dem Ergebnis $\mathbf{F} = \frac{\mathbf{E} - \gamma \mathbf{B} \times \mathbf{E} + \gamma^2 \mathbf{B} \mathbf{B} \cdot \mathbf{E}}{1 + \gamma^2 B^2}$, und daraus $\mathbf{j} = \hat{\sigma} \mathbf{E}$ und den Leitfähigkeitstensor $\hat{\sigma}$ bestimmen. Dieser ist (für \mathbf{B} in z-Richtung)

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + \gamma^2} \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \gamma^2 \end{pmatrix}.$$

Offensichtlich gilt $\hat{\sigma}^{-1} = \hat{\rho}$.

Wir betrachten nun eine typische Hall-Geometrie wie dargestellt. Die zu \mathbf{j} parallele und senkrechte Komponenten des Widerstandstensors liefern dann



$$E_{\parallel} = \rho_0 j \quad ; \quad \rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}$$

$$E_{\perp} \equiv E_H = \frac{e\tau}{m^*c} \frac{1}{\sigma_0} B j \equiv A_H B j .$$

Die so definierte Hall-Konstante ist also $A_H = \frac{e\tau}{m^*c} \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{nec}$. Sie hängt ab von der Dichte und dem Vorzeichen der Ladungsträgern. Ihre Messung erlaubt es, Eigenschaften der Ladungsträger zu bestimmen. Die Spannung quer zur Probe (mit Breite w , Dicke d und Gesamtstrom $I = w d j$) ist dann $E_{\perp} w \equiv U_H = R_H I$, mit dem Hall-Widerstand $R_H = A_H B/d$.

Der Widerstand in Transport-Richtung (parallel zu \mathbf{j}) ist in dem Grenzfall, den wir hier betrachten, nicht beeinflusst durch ein magnetisches Feld. D.h. der Magnetowiderstand, der die B-abhängigen Abweichungen bezeichnet, verschwindet.

3.8 Wigner-Funktion

Im Prinzip können wir, ähnlich wie die Boltzmann-Einteilchen-Verteilungsfunktion $f_1(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ aus der klassischen Gibbs'schen Verteilung durch Ausintegrieren der anderen $N-1$ Teilchen erhalten wurde, auch in der Quantenmechanik verfahren. Ausgangspunkt ist dann die Dichtematrix $\hat{\rho}(t)$, deren Zeitentwicklung aus der Liouville-Gleichung folgt $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$.

Betrachten wir zunächst ein einzelnes Teilchen, dessen Zustand durch eine Dichtematrix beschrieben ist. Dann können wir das Matricelement

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{\rho}(t) | \mathbf{r} \rangle = \sum_{n,n'} \psi_n(\mathbf{r}') \langle n' | \hat{\rho}(t) | n \rangle \psi_n^*(\mathbf{r})$$

auch in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten $\langle \mathbf{R}+\mathbf{r}/2 | \hat{\rho}(t) | \mathbf{R}-\mathbf{r}/2 \rangle$ betrachten. Wenn wir viele (N) Teilchen haben, können wir aus der Dichtematrix eine 1-Teilchengröße dadurch erhalten, dass wir eine Spur über die anderen $N-1$ Teilchen bilden

$$\hat{\rho}_{\text{red}}(t) = \text{tr}_{N-1} \{ \hat{\rho}(t) \}$$

$$\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = \langle \mathbf{R}+\mathbf{r}/2 | \hat{\rho}_{\text{red}}(t) | \mathbf{R}-\mathbf{r}/2 \rangle .$$

Nach Fourier-Transformation bezüglich \mathbf{r} erhalten wir daraus die sogenannte "Wigner-Funktion"

$$\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t) \equiv \int d^3r e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle \mathbf{R}+\mathbf{r}/2 | \hat{\rho}_{\text{red}}(t) | \mathbf{R}-\mathbf{r}/2 \rangle .$$

Sie hat formale Ähnlichkeiten mit der Boltzmann-Verteilungsfunktion. Die Dichten im Orts- oder Impulsraum sowie die Stromdichte

$$n(\mathbf{R},t) = \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}_{\text{red}}(t) | \mathbf{R} \rangle = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$$

$$n(\mathbf{k},t) = \langle \mathbf{k} | \hat{\rho}_{\text{red}}(t) | \mathbf{k} \rangle = \int d^3\mathbf{R} \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{R},t) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\mathbf{k}}{m^*} \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t),$$

können korrekt aus $\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$ gewonnen werden. Bei diesen Größen wird entweder über den Impuls oder über den Ort integriert. Die Unschärferelation in der Quantenmechanik verhindert jedoch, eine Größe einzuführen, bei der **sowohl** Ort als auch Impuls festgelegt werden. Entsprechend ist die Größe $\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$ nicht allgemein als eine Verteilungsfunktion zu interpretieren. Man findet unter anderem, dass $\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$ negativ werden kann. Aus diesen Gründen hat die Wigner Funktion i.A. keine einfache anschauliche Bedeutung, sie charakterisiert aber den quantenmechanischen Zustand des Systems. In der Festkörperphysik hat sie keinen großen praktischen Nutzen. In der Quantenoptik hat eine ähnliche Größe in einer Basis von sogenannten kohärenten Zuständen eine größere Bedeutung.